تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای سرامیک ZrB_2 تقویت‌شده با SiC ذره‌ای و ویسکر *

مهدی شاهدی‌اصل[۱] زهره احمدی[۲]

چکیده

تأثیر مورفولوژی فاز ثانویه کاربید سیلیسیم بر چگالش و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های فوق دمابالای دی‌بورید زیرکونیم بررسی شد. سرامیک دی‌بورید زیرکونیم خالص (به‌عنوان نمونه شاهد) و کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ۲۵ درصد حجمی کاربید سیلیسیم در مورفولوژی‌های متفاوت (ذره‌ای، ویسکر و مخلوط) به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای تولید شد. فرایند تف‌جوشی در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۷ دقیقه با فشار ٤۰ مگاپاسکال انجام شد. چگالی نسبی نمونه شاهد حدود ۹٦ درصد به‌دست آمد، ولی نمونه‌های کامپوزیتی به چگالی نظری رسیدند. سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم بیشتر از نمونهٔ شاهد سرامیکی حاصل شد. افزودن توأمان ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم، اثرگذاری بهتری در ارتقای خواص مکانیکی کامپوزیت داشت.

واژه‌های کلیدی: دی‌بورید زیرکونیم، کاربید سیلیسیم، مورفولوژی، چگالش، خواص مکانیکی.

Spark Plasma Sintering of ZrB_2-Based Ceramic Reinforced with SiC Particles and Whiskers

M. Shahedi Asl Z. Ahmadi

Abstract

Effects of silicon carbide as the reinforcement on densification and mechanical properties of zirconium diboride-based ultra-high temperature composites were studied. A monolithic ZrB_2 ceramic (as the baseline) and three ZrB_2-based composites reinforced with 25 vol% SiC in different morphologies (particulate, whisker and particulate/whisker mixture) were fabricated by spark plasma sintering route. The sintering process was conducted at 1900 °C for 7 min under 40 MPa. A relative density of ~96% was obtained for the ZrB_2 ceramic but the other composites approached their theoretical densities. The hardness and fracture toughness values of SiC reinforced samples were higher than those for the monolithic one. The simultaneous addition of SiC particulates/whiskers showed a synergistic effect on the enhancement of mechanical performance of composite.

Key Words: Zirconium diboride, Silicon carbide, Morphology, Densification, Mechanical properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۵/۲ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۱۲/۲٦ می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، دانشیار گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل.

(۲) عضو بنیاد پژوهشگران دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل.

Email: shahedi@uma.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i1.74355

مقدمه

ترکیب‌هایی همچون بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزهای واسطهٔ گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بیش از ۳۰۰۰درجه سانتی‌گراد دارند، با نام سرامیک‌های فوق دمابالا شناخته می‌شوند. دی‌بوریدهای فلزهای واسطه مانند دی‌بورید زیرکونیم برای کاربردهای هوافضایی، اجزای کوره‌ها، الکترودهای دمابالا، آسترهای نسوز، بوته‌های دیرگداز، سامانه‌های الکترونیکی و ابزارهای برش‌کاری نامزد شده‌اند. دی‌بورید زیرکونیم ویژگی‌های ساختاری، مکانیکی و فیزیکی جالبی از جمله دمای ذوب بالا (۳۲٤۵درجه سانتی‌گراد)، رسانش الکتریکی و گرمایی بالا، پایداری خوب در برابر مذاب فلزات و مقاومت به شوک گرمایی بالا دارد و گزینهٔ مطلوبی برای کاربردهای سازه‌ای دمابالا به شمار می‌رود [1-6]. باوجوداین، دی‌بورید زیرکونیم با ۲چالش جدی و اساسی روبه‌روست: این ماده از یک‌سو به‌علت پیوند اشتراکی قوی و ضریب خودنفوذی پایین، تف‌جوشی‌پذیری خوبی ندارد و چگال‌شدن آن نیازمند دما و فشار بسیار زیادی است. از سوی دیگر، مقاومت به اکسایش دمابالای دی‌بورید زیرکونیم (در دماهای بالای ۱۰۰۰درجه سانتی‌گراد) و ویژگی‌های مکانیکی آن (همچون چقرمگی شکست) چندان جالب نیست. ازاین‌رو، پژوهش‌های گسترده‌ای در راستای بهبود این ویژگی‌ها به انجام رسیده و امروزه نیز درحال انجام است [7-11].

بیشتر افزودنی‌ها در سرامیک‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم به ۲گروه فازهای تقویت‌کننده همچون مواد کاربیدی (بهبود خواصی و بازدارندهٔ رشد دانه) و کمک‌زینترها همچون مواد کربنی، نیتریدی و فلزی (افزایش تف‌جوشی‌پذیری و چگال‌شدن) دسته‌بندی می‌شوند. استفاده از کاربید سیلیسیم در کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم به بهبود رفتار چگال‌شدن، افزایش مقاومت به اکسایش و پیشگیری از رشد دانه کمک می‌کند [12-14]. دی‌بورید زیرکونیم با افزودن ۲۰درصد حجمی کاربید سیلیسیم بسیار ریز (با اندازهٔ ۰/۸میکرومتر) به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۰دقیقه با فشار ٤۰مگاپاسکال در خلأ به چگالی کامل می‌رسد [15]. با پرس گرم مخلوط پودر دی‌بورید زیرکونیم و ۳۰درصد حجمی کاربید سیلیسیم (با اندازهٔ ۰/۵میکرومتر) می‌توان به چگالی نسبی ۹۷درصد در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد رسید [9]. افزون‌براین، افزودن ۲۲/٤درصد حجمی کاربید سیلیسیم نانواندازه به‌طور چشمگیری دمای پرس گرم لازم برای رسیدن به چگالی کامل را تا ۱٦۵۰درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد [8]. ساخت کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم با ۲۰درصد حجمی کاربید سیلیسیم (۳۰نانومتر) به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد نشان داد که حضور ذره‌های کاربید سیلیسیم به‌گونه چشمگیری از رشد دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم جلوگیری می‌کند. افزون‌براین، خواص مکانیکی در مقایسه با کامپوزیت‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم (در اندازهٔ میکرومتر) بهبود بسیاری یافت. تشکیل نانوساختارهای درون‌دانه‌ای، نقش کلیدی در استحکام‌بخشی و چقرمه‌شدن کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم دارد [16]. مقدار و اندازهٔ ذرات کاربید سیلیسیم، تأثیر چشمگیری بر چگالی نسبی و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای دارد. هر چه اندازهٔ ذرهٔ کاربید سیلیسیم کوچک‌تر باشد، بهبود بیشتری بر چقرمگی شکست دارد [17]. برای بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم، از الیاف کاربید سیلیسیم نیز بهره جسته‌اند. با پرس گرم در دمای ۱٦۵۰ تا ۱۷۳۰درجه سانتی‌گراد، چگالی نسبی بالای ۹۵درصد به‌دست آمد. افزودن ۲۰درصد حجمی الیاف کاربید سیلیسیم، چقرمگی شکست کامپوزیت را ۳۰ تا ۵۰درصد نسبت به مادهٔ زمینه افزایش داد، ولی استحکام خمشی کاهش یافت [18]. کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم با فاز تقویت‌کنندهٔ ویسکر کاربید سیلیسیم در دمای ۱٦۰۰درجه سانتی‌گراد به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای و در دمای ۱۸۰۰درجه سانتی‌گراد به‌روش پرس گرم تولید شده‌اند. در هر ۲روش، ویژگی‌های مکانیکی خوبی حاصل شد، به‌گونه‌ای که استحکام خمشی به بالای ۷۰۰مگاپاسکال و چقرمگی

شکست به بیش از ٦مگاپاسکال جذر متر رسید. دلیل چقرمگی بالای این کامپوزیت‌ها، فعال‌شدن سازوکارهای پل‌زدن ویسکر، انحراف ترک در پیرامون ویسکر و بیرون‌زدن ویسکر گزارش شده است [19]. بررسی‌ها نشان داده است که ویسکر کاربید سیلیسیم در دمای بالای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد پایدار نیست و به‌شکل ذرات کاربید سیلیسیم درمی‌آید. ازاین‌رو، بالابودن بیش از حد دمای تف‌جوشی از کارآیی کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ویسکر کاربید سیلیسیم می‌کاهد [20,21]. به‌دلیل زمان کوتاه مورد نیاز برای دستیابی به چگالی کامل در فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، رشد دانه می‌تواند به‌طور چشمگیری کاهش یابد و به ویژگی‌های بهتری منجر شود. برخی برتری‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در مقایسه با پرس گرم یا پرس ایزواستاتیک گرم، برتری‌های فنی آن است. به‌عنوان نمونه می‌توان زمان کوتاه فرایند و استفاده از نرخ‌های گرمایشی بالا که رشد دانه را کمینه می‌کند، نام برد. این موارد بیشتر به ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی یا نوری خوبی منجر می‌شود و نیاز به کمک‌زینتر را از بین می‌برد [22-24].

تاکنون بررسی‌های اندکی درباره اثر مورفولوژی فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم بر ریزساختار، چگالش و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم ساخته‌شده به روش نوین تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای انجام شده است. درواقع بیشتر پژوهش‌ها بر روش‌های تف‌جوشی بدون فشار و پرس گرم متمرکز بوده است و فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای به بررسی‌های بیشتری نیاز دارد. بنابراین هدف این طرح پژوهشی، بررسی دقیق‌تر این مسئله است. در این راستا یک نمونهٔ سرامیکی از جنس دی‌بورید زیرکونیم به‌عنوان نمونهٔ شاهد ساخته خواهد شد. نمونه‌های کامپوزیتی پایه‌دی‌بورید زیرکونیم نیز با فاز تقویت‌شده کاربید سیلیسیم به مقدار ۲۵درصد حجمی در مورفولوژی‌های متفاوت (ذره‌ای، ویسکر و مخلوط) تولید خواهند شد. فرایند ساخت نمونه‌ها به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۷دقیقه و با اعمال فشار ٤٠مگاپاسکال انجام خواهد شد.

روش پژوهش

مواد اولیهٔ به‌کاررفته در این طرح پژوهشی عبارت‌اند از پودرهای ذرات ZrB_2، ذرات SiC و ویسکر SiC که از شرکت چینی Xuzhou Hongwu خریداری شده و مشخصات آن‌ها برپایه اطلاعات ارائه‌شدهٔ فروشنده که در جدول ۱ آورده شده است. پودرهای مواد اولیه برپایه درصد حجمی تعریف‌شده برای هر نمونه که در جدول ۲ آورده شده است، توزین شدند. سپس پودرها به‌مدت ۱ساعت و جداگانه در اتانول به روش فراصوتی پراکنده‌سازی شدند. اختلاط این مواد با همدیگر نیز ۳۰دقیقه در حمام فراصوتی انجام شد. مخلوط همگن به‌دست‌آمده، نخست روی یک همزن مغناطیسی برای تبخیر اتانول و سپس در یک خشک‌کن ساده برای خشک‌شدن کامل قرار داده شد. مخلوط پودر خشک به‌دست‌آمده، خرد و از یک الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد.

جدول ۱ ویژگی‌های مواد اولیه (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

نام ماده	متوسط اندازهٔ مواد	خلوص (٪)
ZrB_2 ذره‌ای	<۲ µm	۹۹/۹
SiC ذره‌ای	<۵۰۰ nm	۹۹/۰
SiC ویسکر	قطر: ۵۰۰–۱۰۰۰ nm، طول: ۲۰ µm	۹۹/۰

جدول ۲ ترکیب (درصد حجمی) نمونه‌های کامپوزیتی

نام‌گذاری	درصد حجمی افزودنی SiC
سرامیک یکپارچه ZrB_2	صفر
ZrB_2 تقویت شده با SiC ذره‌ای	۲۵ (فقط ذره‌ای)
ZrB_2 تقویت شده با SiC ویسکر	۲۵ (فقط ویسکر)
ZrB_2 تقویت شده با SiC مخلوط	۲۵ (مخلوط برابر از هر دو نوع)

مخلوط پودر حاصل از مرحله قبل، درون یک قالب گرافیتی پوشیده‌شده با فویل گرافیتی ریخته شد و فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در یک کوره پرس گرم (شکل ۱) به انجام رسید. چرخهٔ گرمایش همهٔ نمونه‌ها از دمای اتاق

تا ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد تعیین شد که فشار اولیهٔ ۱۰مگاپاسکال (حین فرایند تف‌جوشی) و فشار نهایی ٤۰مگاپاسکال (حین مرحله تف‌جوشی نهایی) به‌مدت ۷دقیقه اعمال شد. در پایان فرایند گرمایش، کوره خاموش شد و پس از رسیدن به دمای اتاق، نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده از قالب خارج شدند.

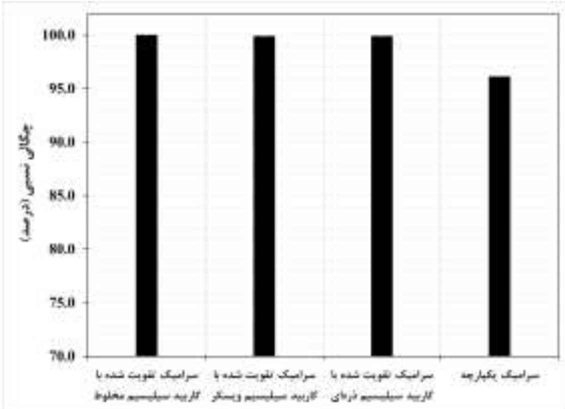


شکل ۱ کوره تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای مستقر در پژوهشگاه مواد و انرژی و شیوهٔ جاسازی قالب در آن

پس از پایان فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، نمونه‌های قرصی‌شکل به‌قطر ۳سانتی‌متر ساخته شد. برای حذف لایه‌های گرافیت از روی سطوح نمونه‌ها، از سنگ الماسه استفاده شد و سپس با استفاده از سنباده پرداخت شدند. چگالی حجمی نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده به‌روش ارشمیدس و با استفاده از آب مقطر به‌عنوان واسطه غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. چگالی نظری بر پایهٔ قانون مخلوط‌ها که مقادیر چگالی فازهای خالص ZrB_2 و SiC به‌ترتیب ٦/۱ و ۳/۲گرم بر سانتی‌مترمکعب است، محاسبه شد. چگالی نسبی نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده به‌صورت نسبت بین چگالی حجمی و چگالی نظری تعیین می‌شود. سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز با اندازه‌گیری مستقیم طول ترک به‌وجودآمده ناشی از فرورونده ویکرز تعیین شد. ریزساختار مواد اولیه و همچنین سطوح شکست و پولیش‌شدهٔ نمونه‌های تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد. شناسایی فازی نیز به‌روش پراش پرتوایکس انجام شد.

نتایج و تحلیل

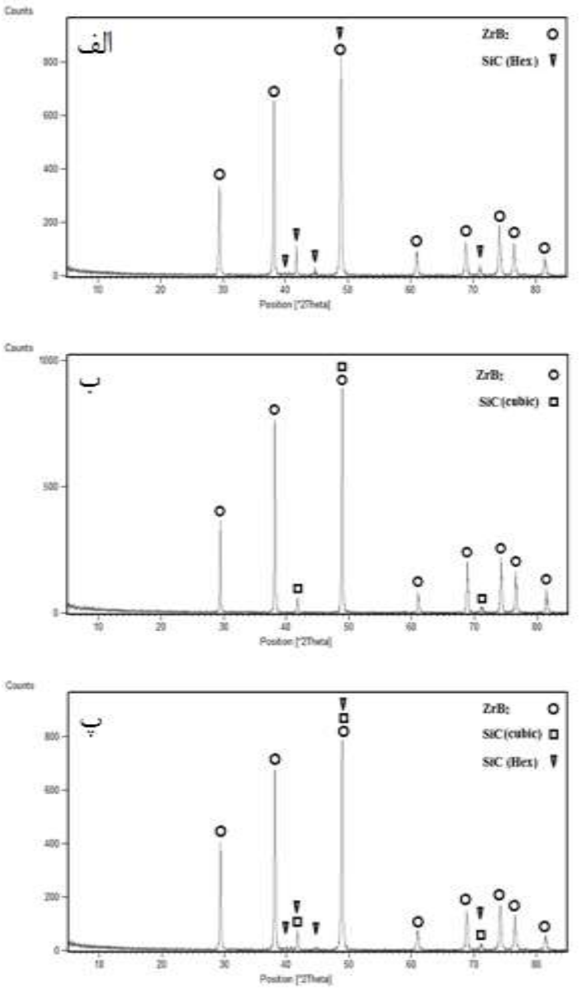
در شکل ۲ چگالی نسبی نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای گزارش شده است. نمونه سرامیکی دی‌بورید زیرکونیم (فاقد فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم) به چگالی نسبی حدود ۹٦درصد رسیده است. نمونه‌های کامپوزیتی پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ذرات کاربید سیلیسیم و ویسکر کاربید سیلیسیم به چگالی نسبی ۹۹/۹درصد دست یافته‌اند و تقریباً می‌توان ادعا کرد که شرایط فراوری برای رسیدن به نمونه‌های کاملاً چگال تأمین شده است. نمونه‌ای که با مخلوطی از ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم تقویت شده است، به چگالی نظری (۱۰۰درصد) خود رسیده است. باید خاطرنشان کرد که دقت دهم درصدی در آزمون چگالی‌سنجی چندان مهم نیست و هر ۳نمونهٔ کامپوزیتی را می‌توان کاملاً چگال (عاری از هرگونه تخلخل) در نظر گرفت. در شرایط آزمایش طراحی‌شده برای این پژوهش، متغیرهای فرایند تف‌جوشی به‌گونه‌ای بوده است که امکان دستیابی به چگالی کامل را برای کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم (مستقل از مورفولوژی آن) فراهم کند.



شکل ۲ چگالی نسبی نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

در شکل ۳، الگوهای پراش پرتوایکس نمونه‌های کامپوزیتی به‌نمایش درآمده است. در کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ذرات کاربید سیلیسیم، پیک‌های فاز زمینهٔ دی‌بورید زیرکونیم و افزودنی کاربید سیلیسیم (از نوع α–SiC با ساختاری بلوری هگزاگونال) شناسایی شدند. این مشاهده بیانگر آن است که در فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای فاز جدیدی به‌وجود نیامده است و فقط فازهایی شناسایی شده‌اند که به‌عنوان مادهٔ اولیه در مخلوط پودر کامپوزیت به کار رفته بودند. ازاین‌رو، فرایند ساخت کامپوزیت یادشده را می‌توان از نوع تف‌جوشی غیرواکنشی برشمرد.

در نمونهٔ کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با ویسکر کاربید سیلیسیم، به‌جز پیک‌های فاز زمینه، پیک‌های فاز کاربید سیلیسیم (از نوع β–SiC با ساختاری بلوری‌مکعبی) دیده می‌شود که به‌نوعی گویای ویسکربودن این افزودنی نیز هست. در الگوی پراش پرتوایکس کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با مخلوطی از ذرات و ویسکر کاربید سیلیسیم، افزون بر پیک‌های فاز زمینه، پیک‌های مربوط به هر ۲نوع مورفولوژی کاربید سیلیسیم (α–SiC و β–SiC) شناسایی شدند. غیرواکنشی‌بودن فرایند تف‌جوشی برای این موارد نیز صادق است، زیرا ترکیب فازی کامپوزیت‌های حاصل مانند ترکیب مخلوط پودر اولیه است.

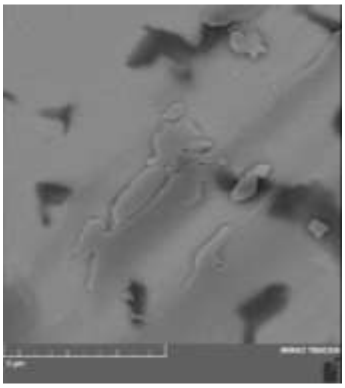


شکل ۳ الگوهای پراش پرتوایکس کامپوزیت‌های تقویت شده با کاربید سیلیسیم (الف) ذره‌ای، (ب) ویسکر و (پ) مخلوط (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

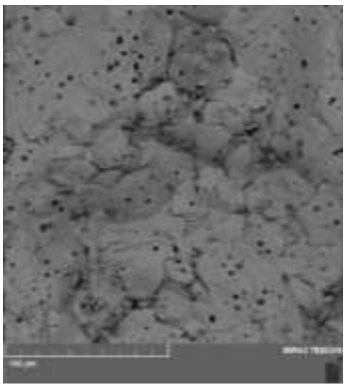
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت‌شده و مقطع شکست سرامیک Z در شکل ٤ به‌نمایش درآمده است. پیش‌زمینهٔ روشن، نمایانگر فاز زمینه دی‌بورید زیرکونیم و مناطق تیره‌رنگ نشان‌دهنده تخلخل‌های باقی‌مانده در ساختار نمونهٔ تف‌جوشی‌شده است. وجود این تخلخل‌ها در سطح مقطع شکست سرامیک نیز آشکارا دیده می‌شود. این نمونه به چگالی نظری خود نرسیده است (باتوجه‌به چگالی نسبی ۹٦درصد)، ولی سطح مقطع شکست نمونه به‌خوبی بیان می‌کند که فرایند تف‌جوشی پیشرفت مناسبی داشته است. این امر را می‌توان از شکل‌گیری دانه‌های چندوجهی در مقطع شکست تشخیص داد، به‌طوری‌که با

ساختار بلوری هگزاگونال دی‌بورید زیرکونیم سازگاری دارد.

دلیل دست‌نیافتن به چگالی ۱۰۰درصد را (با وجود پیشرفت مناسب رخداد تف‌جوشی) می‌توان به رشد بی‌رویهٔ دانه‌ها هنگام فرایند زینترینگ ارتباط داد. رشد بی‌رویهٔ دانه‌ها را می‌توان در مقطع شکست نمونهٔ سرامیکی نیز ملاحظه کرد که در مقایسه با اندازهٔ اولیهٔ پودر دی‌بورید زیرکونیم (۲میکرومتر)، مقدار درخورتوجهی دارد. دلیل این رخداد نامطلوب را می‌توان به حضور ناخالصی‌های اکسیدی سطحی (ازجمله زیرکونیا و بوریا) نسبت داد. اکسید بور (بوریا) فاز زودگدازی است که به‌هنگام فرایند تف‌جوشی به‌حالت مذاب درمی‌آید و بستری برای رشد دانه‌ها فراهم می‌کند. بنابراین ازبین‌بردن این لایه‌های اکسیدی سطحی برای جلوگیری از رشد بی‌رویهٔ دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم (به‌عنوان یک سرامیک دیرگداز غیراکسیدی) بسیار ضروری به‌نظر می‌رسد.



(الف)



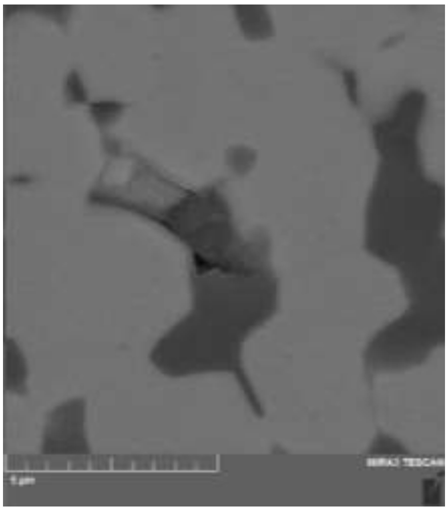
(ب)

شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح پرداخت‌شده و (ب) مقطع شکست سرامیک یکپارچه

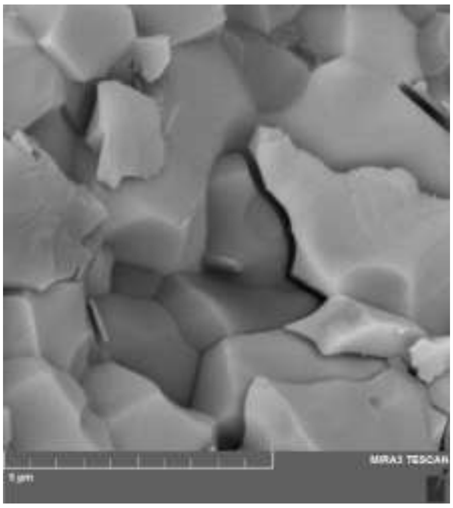
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت‌شده و سطح مقطع شکست نمونهٔ کامپوزیتی تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای را نشان می‌دهد. فاز دی‌بورید زیرکونیم به رنگ روشن و فاز کاربید سیلیسیم به رنگ تیره در این تصاویر از یکدیگر تفکیک شده است. نمونهٔ کامپوزیتی پایه‌دی‌بورید زیرکونیم که با ۲۵درصد حجمی ذرات کاربید سیلیسیم تقویت شده است، تقریباً به چگالی نظری خود دست یافته است. اندازهٔ میانگین دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم در ریزساختار نمونه، رشد چندانی نسبت به اندازهٔ پودر اولیه خود نداشته است. به‌عبارت دیگر، حضور ذرات کاربید سیلیسیم به‌عنوان فاز ثانویه در مرزدانه‌های زمینهٔ دی‌بورید زیرکونیم، از رشد افراطی دانه‌ها جلوگیری کرده است. ازاین‌رو، فاز کاربید سیلیسیم، نقش بسیار مثبتی در دستیابی به کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم (با ساختار ریزدانه) بازی می‌کند. به‌نظر می‌رسد که افزودنی کاربید سیلیسیم توانسته است به پیشبرد فرایند تف‌جوشی و چگالش دی‌بورید زیرکونیم یاری برساند. عدد محاسبه‌شده برای چگالی نسبی این نمونهٔ کامپوزیتی (۹۹/۹درصد)، با مشاهدات ریزساختاری سازگار است، زیرا هیچ‌گونه تخلخل و حفرهٔ مشهودی در تصاویر مربوط دیده نمی‌شود.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ویسکر در شکل ٦ به نمایش درآمده است. ریزساختار مشاهده‌شده برای این کامپوزیت با مقدار گزارش‌شده برای چگالی نسبی آن (۹۹/۹درصد) مطابقت خوبی دارد. تخلخل مشهودی در این ریزساختار وجود ندارد و موارد شبه‌تخلخلی که دیده می‌شود، درواقع فازهای کاربیدی هستند که هنگام فرایند پرداخت‌کاری از ریزساختار کامپوزیت کنده شده‌اند. فازهای تیره‌رنگ کاربید سیلیسیم در قیاس با کاربیدهای مشاهده‌شده در سطح پرداخت‌شده کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای کشیده‌تر (دارای نسبت ظاهری بیشتر) هستند که نشان‌دهندهٔ مورفولوژی خاص ویسکرهاست. باوجوداین، به‌نظر می‌رسد به‌دلیل دمای بالای فرایند تف‌جوشی، شماری از ویسکرها دچار گسستگی شده و به‌شکل ذره‌ای درآمده‌اند.

درهرصورت، به‌دلیل کوتاه‌بودن زمان فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، همچنان تعدادی از ویسکرهای کاربید سیلیسیم مورفولوژی خود را حفظ کرده‌اند. در تصویر بزرگ‌نمایی‌شده از سطح مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای ، ۲ویسکر دیده می‌شود که مورفولوژی رشته‌مانند خود را حفظ کرده‌اند.

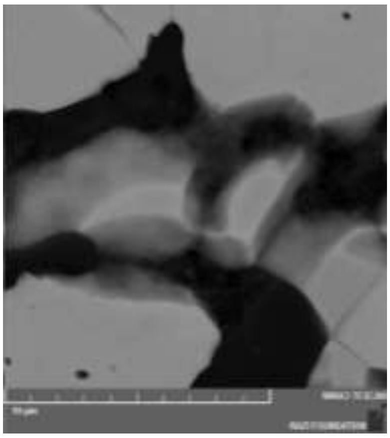


(الف)

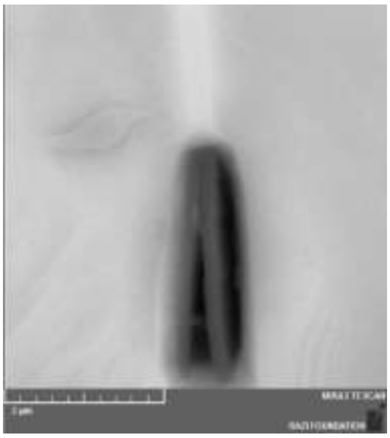


(ب)

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از: (الف) سطح پرداخت‌شده و (ب) مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای



(الف)

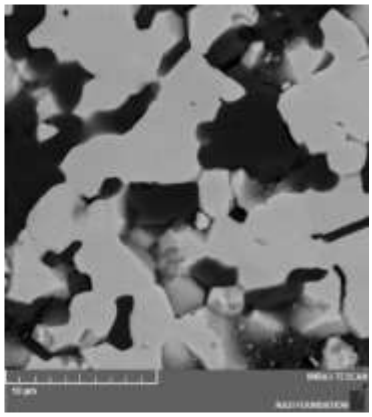


(ب)

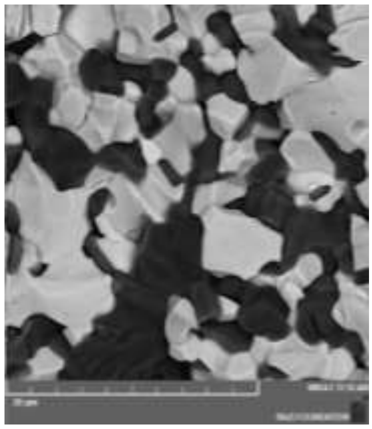
شکل ٦ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح پرداخت‌شده و (ب) مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ویسکر

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت‌شده و سطح مقطع شکست نمونهٔ کامپوزیتی تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط را نشان می‌دهد. این ریزساختارها نیز به‌خوبی گویای آن است که نمونه کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تقویت‌شده با مخلوطی از ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم به چگالی کامل رسیده است. همان‌گونه که پیش‌تر نیز گزارش شد، چگالی نسبی نمونهٔ یادشده حدود ۱۰۰درصد است و هیچ‌گونه تخلخلی در ریزساختار نمونهٔ تف‌جوشی‌شده وجود ندارد. در اینجا نیز باید یادآور شد مناطقی که ظاهری تخلخل‌مانند دارند، در حقیقت حفره و تخلخل نیستند، بلکه آثار فازهای کاربیدی با

سختی بالای کنده‌شده در اثر فرایند پرداخت‌کاری با خمیر الماسه هستند. در این تصاویر که فازهای تیره‌رنگ نشان‌دهندۀ کاربید سیلیسیم است، هردو مورفولوژی ذره‌ای و ویسکری دیده می‌شود. ویسکرهای کاربید سیلیسیم گهگاه به‌صورت انفرادی دیده می‌شوند، ولی در بیشتر موارد به‌نظر می‌رسد که ویسکرهای کاربید سیلیسیم به فازهای ذره‌ای کاربید سیلیسیم متصل شده‌اند. حتی در برخی مناطق شبکه‌های پیوسته و درهم‌تنیده‌ای از ویسکرها و ذرات کاربید سیلیسیم در زمینه‌ای از دی‌بورید زیرکونیم تشکیل شده‌اند.



(الف)

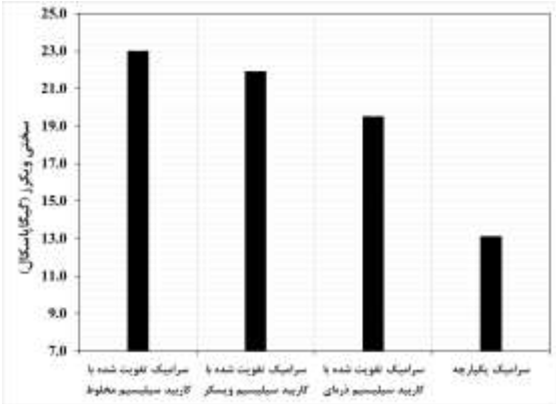


(ب)

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح پرداخت‌شده (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24]) و (ب) مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط

چگالی نسبی هر ماده‌ای، یکی از پارامترهای تعیین‌کننده خواص مکانیکی (برای نمونه: سختی و استحکام) آن ماده است. در بحث سختی، تخلخل‌های موجود در یک نمونه، هیچ‌گونه مقاومتی در برابر فشار واردشده ناشی از فرورونده از خود نشان نمی‌دهند و تغییر شکل در سطح قطعه در معرض آزمون سختی‌سنجی، آسان‌تر به‌وجود می‌آید. ازهمین‌رو، سختی نمونه‌های دارای تخلخل بالا، پایین‌تر از نمونه‌های هم‌جنس چگال است. در نمودار شکل ۸، سختی ویکرز نمونه‌های سرامیکی ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای گزارش شده است. سختی نمونۀ Z (سرامیک دی‌بورید زیرکونیم خالص) برابر ۱۳/۱گیگاپاسکال به‌دست آمد. نمونه‌های کامپوزیتی تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم، سختی بیشتری نسبت به نمونۀ سرامیکی بدون افزودنی دارد. این امر را می‌توان به وجود ٤درصد تخلخل در سرامیک یکپارچه و همچنین سختی ذاتی بالاتر کاربید سیلیسیم در قیاس با دی‌بورید زیرکونیم نسبت داد. سختی کامپوزیت‌های تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای، ویسکر و مخلوط به‌ترتیب برابر با ۱۹/۵، ۲۱/۹ و ۲۳گیگاپاسکال اندازه‌گیری شد. از یک‌سو، هر ۳نمونۀ کامپوزیتی ترکیب و چگالی یکسانی دارند و از سوی دیگر، کاربیدهای سیلیسیم با ساختارهای بلوری هگزاگونال و مکعبی سختی همانند هستند. باوجوداین، به‌نظر می‌رسد که حضور کاربید سیلیسیم به‌شکل ویسکر، سختی بالاتری را نسبت به کاربید سیلیسیم ذره‌ای فراهم کند. اثر افزودن هم‌زمان ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم بر افزایش سختی کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم نیز جالب توجه است، به‌طوری‌که نمونۀ تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط سختی بیشتری نسبت به نمونه‌های دیگر دارد. چنین مشاهده‌ای را شاید بتوان به بازدارندگی بیشتر و مؤثرتر ویسکرهای کاربید سیلیسیم (در قیاس با ذرات کاربید سیلیسیم) در مقابل حرکت نابجایی‌ها نسبت داد. هرچه حرکت نابجایی‌ها دشوارتر شود، تغییر شکل پلاستیک ناشی از فرورروندۀ دستگاه سختی‌سنج ویکرز نیز مشکل‌تر خواهد شد و چه‌بسا حضور فازهای با نسبت ظاهری بالاتر (کشیده‌تر) چنین شرایطی را فراهم می‌کند.

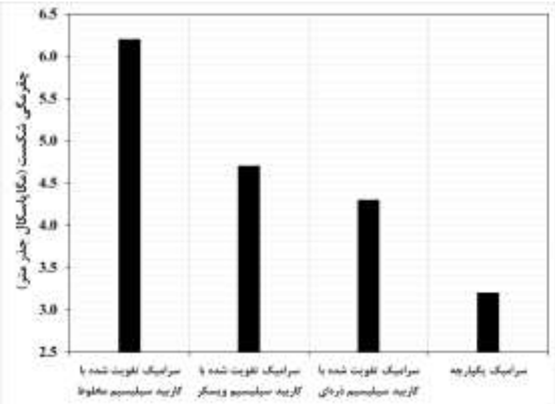
همچنین سختی بالاتر نمونهٔ تقویت‌شده با مخلوطی از فازهای تقویت‌کننده ویسکری/ ذره‌ای را می‌توان به تشکیل شبکه‌های درهم‌تنیدهٔ ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم مرتبط دانست که در برابر حرکت نابجایی‌ها مانع ایجاد می‌کنند.



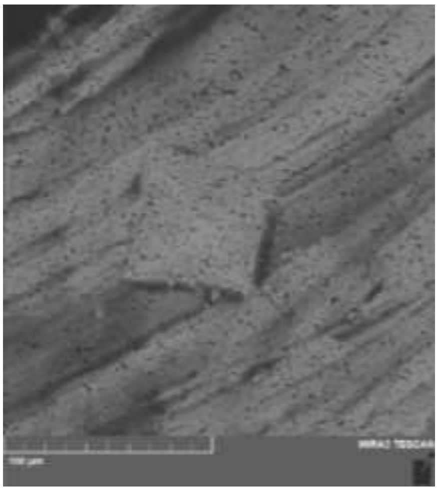
شکل ۸ سختی ویکرز نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])

نتایج برآوردهای چقرمگی شکست نمونه‌های سرامیکی و کامپوزیتی ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در نمودار شکل ۹ ارائه شده است. روند مشاهده‌شده برای چقرمگی شکست نمونه‌ها تقریباً مشابه روندی است که برای سختی نمونه‌ها به‌دست آمد. به بیان دیگر چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم بیشتر از نمونهٔ سرامیکی دی‌بورید زیرکونیم بدون افزودنی کاربیدی است.

البته به‌نظر می‌رسد که اثر هم‌افزاینده مخلوط ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم بر بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم بیشتر از تأثیر آن بر سختی نمونهٔ کامپوزیتی بوده است. چقرمگی شکست نمونهٔ سرامیک یکپارچه برابر ۳/۲مگاپاسکال جذرمتر تخمین زده شد. این تخمین با اندازه‌گیری مستقیم طول ترک‌های ایجادشده ناشی از فرورونده ویکرز هنگام آزمون سختی‌سنجی به‌دست آمده است. در شکل ۱۰، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محل اثر فرورونده ویکرز در سطح پرداخت‌شده سرامیک Z و ترک‌های ایجادشده در چهارگوشهٔ اثر لوزی ویکرز به نمایش درآمده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، مسیر پیشروی این ترک‌ها کمابیش به‌صورت مستقیم‌اند، بی‌آنکه دچار انحراف، انشعاب یا پدیدهٔ خاص دیگری شوند. درواقع حرکت و پیشروی مستقیم این ترک‌ها نشان تردبودن نمونه است که با مقدار چقرمگی شکست پایین آن منطبق است.



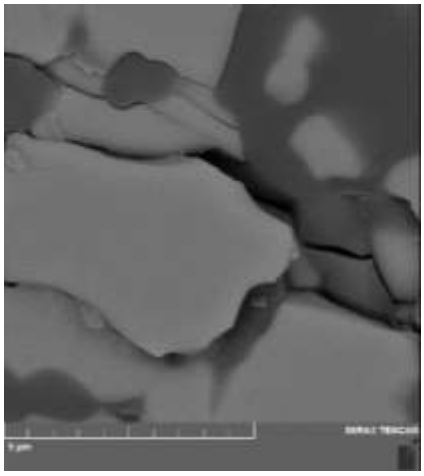
شکل ۹ چقرمگی شکست نمونه‌های ساخته‌شده به‌روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (با اخذ مجوز از ناشر مرجع [24])



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از محل اثر فرورونده ویکرز در سطح پرداخت‌شده سرامیک Z

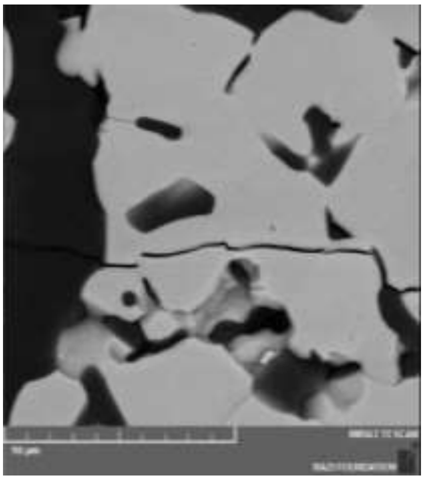
چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای و ویسکر به‌ترتیب برابر ٤/٣ و ٤/٧مگاپاسکال جذرمتر اندازه‌گیری شد. این مقادیر افزایش چشمگیری نسبت به چقرمگی شکست نمونهٔ سرامیک یکپارچه (۳/۲مگاپاسکال جذرمتر) دارد که بیانگر نقش

چقرمه‌کنندگی فاز تقویت‌کنندۀ کاربید سیلیسیم است. مسیر گسترش ترک ناشی از فرورووندۀ ویکرز در نمونۀ کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ترک ایجادشده در این نمونه، با فازهای کاربید سیلیسیم برهم‌کنش داشته و منحرف شده است. افزون بر انحراف ترک، سازوکارهای چقرمه‌سازی دیگری همچون انشعاب ترک، پل‌زدن ترک و شکسته‌شدن ذرات کاربید سیلیسیم نیز در کامپوزیت‌های یادشده دیده شده است. بنابراین بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای را می‌توان به فعال‌شدن سازوکارهای یادشده نسبت داد. در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ویسکر که چقرمگی شکست آن اندکی بیشتر از نمونۀ تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای است، به‌نظر می‌رسد مورفولوژی ویسکری کاربید سیلیسیم کارکرد بهتری نسبت به مورفولوژی ذره‌ای آن داشته است. شاید بتوان گفت که ویسکرها سازوکارهای چقرمه‌سازی را بهتر فعال می‌کنند و چه‌بسا بیرون‌زدن ویسکرهای کاربید سیلیسیم هنگام پدیدۀ شکست نیز تا حدودی بتواند انرژی ترک را مستهلک کند و به افزایش چقرمگی نمونه کمک کند.



شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورووندۀ ویکرز در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای

شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک فرورووندۀ ویکرز در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط را نشان می‌دهد. این نمونه، چقرمگی شکست ۶/۲مگاپاسکال جذرمتر دارد که تقریباً دو برابر چقرمگی شکست نمونۀ بدون افزودنی کاربیدی است و از مقادیر مربوط به نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم ذره‌ای یا ویسکر بیشتر است. چه‌بسا که وجود هم‌زمان این فازهای تقویت‌کننده با مورفولوژی‌های متفاوت به فعال‌شدن هرچه بهتر و بیشتر سازوکارهای چقرمه‌سازی انجامیده باشد. هنگام سرمایش نمونه‌ها از دمای تف‌جوشی و به‌دلیل اختلاف ضرایب انبساط گرمایی دی‌بورید زیرکونیم و کاربید سیلیسیم، پیدایش تنش‌های پسماند در فصل مشترک‌های میان فازها اجتناب‌ناپذیر است. برهم‌کنش‌های ترک با ریزساختار، تحت کنترل تنش‌های پسماندی است که به‌سبب ناسازگاری در ویژگی‌های گرمایی (همچون ضرایب انبساط گرمایی) و مکانیکی (مدول‌های کشسان) فازها به‌وجود می‌آیند. در حالت کلی، سهم مشارکت سازوکار انحراف ترک در بهبود چقرمگی شکست یک کامپوزیت به تعداد انحراف‌های روی‌داده و زاویۀ هر انحراف بستگی دارد؛ هرچه مسیر پیشروی ترک پرپیچ‌وخم باشد، شاخصی کیفی از جذب بیشتر انرژی ترک است.



شکل ۱۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورووندۀ ویکرز در کامپوزیت تقویت شده با کاربید سیلیسیم مخلوط

نتیجه‌گیری

مورفولوژی فاز ثانویۀ کاربید سیلیسیم بر چگالش

کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم تأثیر مشهودی نداشت، زیرا همهٔ نمونه‌های تقویت‌شده به چگالی نظری رسیدند. به‌نظر می‌رسد شرایط انتخاب‌شده برای فرایند تف‌جوشی (دمای ۱۹۰۰درجه سانتی‌گراد، زمان ۷دقیقه و فشار اعمالی ٤٠مگاپاسکال) مناسب بوده است. افزودن کاربید سیلیسیم (فارغ از نوع مورفولوژی آن) کارکرد مناسبی در جلوگیری از رشد دانه‌ها در ریزساختار نمونه‌های تف‌جوشی‌شده داشت. فرایند تف‌جوشی در همه موارد از نوع غیرواکنشی بود، زیرا ترکیب کامپوزیت نهایی مشابه مخلوط پودر اولیه بود. سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت‌شده با کاربید سیلیسیم بیشتر از نمونه سرامیکی بدون افزودنی کاربید سیلیسیم به‌دست آمد. افزودن هم‌زمان ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم، تأثیر چشمگیرتری در بهبود خواص مکانیکی (سختی و چقرمگی شکست) کامپوزیت پایه‌دی‌بورید زیرکونیم داشت. سازوکارهای چقرمه‌سازی در کامپوزیت‌های پایه‌دی‌بورید زیرکونیم در حضور فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم شناسایی و بحث شد. به‌دلیل فعال‌شدن سازوکارهای چقرمه‌سازی متنوع با افزودن هم‌زمان هردو مورفولوژی ذرات و ویسکرهای کاربید سیلیسیم، چقرمگی شکست بالاتری به‌دست آمد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی اجرا شده است. اجازه استفاده مجدد از برخی داده‌ها از انتشارات الزویر (مجوز شماره ۵۰۳۵۹۸۰۱۹۸۳۱۳) اخذ شده است.

مراجع

1. Kaufman, L. and Clougherty, E.V., "Investigation of boride compounds for very high temperature applications", RTD-TRD-N69-73497, Part XXXVII, ManLabs Inc., Cambridge, MA, (1963).
2. Clougherty, E. V., Kalish, D. and Peters, E. T., "Research and development of refractory oxidaton resistant diborides", RTD-TRD-N63-4096, Part III, ManLabs Inc., Cambridge, MA, (1966).
3. Gangler, J., "NASA research on refractory compounds", *High Temp. High Press,* Vol. 3, pp. 487-502, (1971).
4. Cutler, R. A., "Engineering properties of borides, in Engineered materials handbook", *Materials Park, OH, ASM International,* Vol. 4, pp. 787-801, (1991).
5. Mroz, C., "Annual mineral review; Zirconium diboride", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 74, pp. 165-166, (1995).
6. Gasch, M. J., Ellerby, D. T. and Johnson, S. M., "Ultra High Temperature Ceramic Composites", in Handbook of Ceramic Composites, Edited by N. P. Bansal. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 198-199, (2005).
7. Monteverde, F., Bellosi, A. and Scatteia, L., "Processing and properties of ultra high temperature ceramics for space applications", *Materials Science and Engineering,* Vol. 485, No. 1-2, pp. 415-421, (2008).
8. Chamberlain, A. L., Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E. and Ellerby, D. T., "High-strength zirconium diboride-based ceramics", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 87, No. 6, pp. 1170-1172, (2004).
9. Henderson, S., Fehrenholtz, W. G., Hilmas, G. E. and Marschail, J., "High-velocity impact resistance of ZrB2-SiC, in Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II", *Ceramic Engineering and Science Proceedings,* Vol. 27, pp. 3-10, (2008).

10. Zhang, H., Yan, Y., Liu, X. and Jiang, D., "Properties of ZrB2–SiC Ceramics by pressureless sintering", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 92, No. 7, pp. 1599-1602, (2009).
11. Tripp, W. C., Davis, H. H. and Graham, H. C., "Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB2", *American Ceramic Society Bulletin,* Vol. 52, No. 8, pp. 612-616, (1973).
12. Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G. and Zaykoski, J. A., "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium", *Journal of the American Ceramic Society,* Vol. 90, No. 5, pp. 1347-1364, (2007).
13. Loehman, R., Corral, E., Dumm, H. P., Kotula, P. and Tandon, R., "Ultrahigh temperature ceramics for hypersonic vehicle applications", Sandia National Laboratories Report, California, pp. 2006–2925 (2006).
14. Shugart, K. and Opila E., " SiC Depletion in ZrB2–30 vol% SiC at Ultrahigh Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 98, No. 5, pp. 1673-1683, (2015).
15. Guo, S. Q., "Densification of ZrB2-based composites and their mechanical and physical properties: A review", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 29, No. 6, pp. 995-1011, (2009).
16. Liu, Q., Han, W., Zhang, X., Wang, S. and Han, J., "Microstructure and mechanical properties of ZrB_2-SiC composites", *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 1323-1325, (2009).
17. Cao, M., Wang, S. and Han, W., "Influence of nanosized SiC particle on the fracture toughness of ZrB_2-based nanocomposite", *Materials Science and Engineering A,* Vol. 527, pp. 2925–2928, (2010).
18. Silvestroni, L., Sciti, D., Melandri, C., Guicciardi, S., "Toughened ZrB2-based ceramics through SiC whisker or SiC chopped fiber additions", *Journal of the European Ceramic Society,* Vol. 30, pp. 2155–2164, (2010).
19. Zhang, X., Xu, L., Du, S., Han, W. and Han, J., "Crack-healing behavior of zirconium diboride composite reinforced with silicon carbide whiskers", *Scripta Materialia,* Vol. 59, pp. 1222–1225, (2008).
20. Zhang, P., Hu, P., Zhang, X., Han, J. and Meng, S., "Processing and characterization of ZrB2–SiCw ultra-high temperature ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 472, pp. 358–362, (2009).
21. Xiao, K., Guo, Q., Liu, Z., Zhao, S. and Liu, L., "Microstructure and mechanical properties of silicon carbide monofilament reinforced zirconium diboride matrix composites", *Ceramics International,* Vol. 39, pp. 2107-2110, (2013).
22. Hulbert, D. M., Jiang, D., Dudina, D. V. and Mukeherjee, A. K., "The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* Vol. 27, No. 2, pp. 367-375, (2009).
23. Bellosi, A., Monteverde, F. and Sciti, D., "Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 3, No. 1, pp. 32-40, (2006).
24. Pazhouhanfar, Y., Sabahi Namini, A., Shaddel, S., Ahmadi, Z. and Shahedi Asl, M., "Combined role of SiC particles and SiC whiskers on the characteristics of spark plasma sintered ZrB2 ceramics", *Ceramics International*, Vol. 46, pp. 5773-5778, (2020).